

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-324544

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl. H01M 4/02
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-300554 (71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001 (72)Inventor : MORIUCHI TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 2001050341 Priority date : 26.02.2001 Priority country : JP

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode for a lithium secondary battery, which can attain the lithium secondary battery showing an excellent discharging characteristic at a high rate discharging.

SOLUTION: The positive electrode for the lithium secondary battery is made by forming a piled layer including an active material, a conductive material and an adhesive on a collector. The lithium secondary battery whose filling density in the layer of the piled layer is more than 3 g/cm³ and whose impregnation ratio of an electrolyte as 6 to 20% is constituted.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.09.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-324544
(P2002-324544A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002. 11. 8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード* (参考) |
|---------------------------|------|--------------|--------------|
| H 0 1 M 4/02 | | H 0 1 M 4/02 | C 5 H 0 2 9 |
| 4/62 | | 4/62 | Z 5 H 0 5 0 |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|------------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2001-300554 (P2001-300554) | (71) 出願人 | 000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地 |
| (22) 出願日 | 平成13年 9 月 28 日 (2001. 9. 28) | (72) 発明者 | 森内 健 兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線 工業株式会社伊丹製作所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-50341 (P2001-50341) | (74) 代理人 | 100080791 弁理士 高島 一 |
| (32) 優先日 | 平成13年 2 月 26 日 (2001. 2. 26) | F ターム (参考) | 5H029 AJ02 AK03 AL06 AL07 AM03 AM04 AM05 AM07 HJ08 5H050 AA06 BA17 CA08 CB07 CB08 DA02 DA11 DA13 HA01 HA08 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 ハイレート放電時に優れた放電特性を示すリチウム二次電池を達成のできるリチウム二次電池用の正極を提供する。

【解決手段】 集電体上に、活物質、導電材および結着剤を含む合材の層を形成してなるリチウム二次電池用正極であって、前記合材の層における合材の充填密度が 3 g/cm^3 以上であり、かつ、電解液の含浸率が 6 ~ 20 % であるリチウム二次電池用正極。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体上に、活物質、導電材および結着剤を含む合材の層を形成してなるリチウム二次電池用正極であって、前記合材の層における合材の充填密度が 3 g/cm^3 以上であり、かつ、電解液の含浸率が6～20%であるリチウム二次電池用正極。

【請求項2】 請求項1記載の正極を有するリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用正極およびリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池の正極は、一般に、Al箔等からなる集電体上に活物質、導電材および結着剤を含む合材の層を形成した構成からなり、かかる合材の層は、通常、集電体上に活物質、導電材および結着剤を含むスラリーを塗工、乾燥し、得られた塗膜に圧延処理を施すことで形成されている。ここで、活物質としては、例えば、 LiCoO_2 等の LiCo 系複合酸化物が使用され、導電材としては、例えば、粒状の炭素材料が使用されている。

【0003】電池を高容量化する際、通常、正極における集電体上の合材の量（活物質、導電材および結着剤を含むスラリーの塗工量）を多くし、圧延することで、合材の層における合材の充填密度を高める。しかし、合材の充填密度を高めると当該層の多孔性が損なわれて、電解液が十分に含浸されず、活物質の周囲が十分に電解液で満たされなくなる。このような活物質の周囲が十分に電解液で満たされない場合、ハイレート放電時に（特に低温において）、活物質におけるリチウムイオンの挿入・脱離が妨げられ、放電容量が低下する（特に低温では放電容量および放電電圧が低下する）問題に繋がる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記事情に鑑み、本発明は、ハイレート放電時に優れた放電特性を示すリチウム二次電池を達成し得るリチウム二次電池用の正極を提供することを目的とする。また、ハイレート放電時に優れた放電特性を示すリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は以下の構成を特徴とする。

（1）集電体上に、活物質、導電材および結着剤を含む合材の層を形成してなるリチウム二次電池用正極であって、前記合材の層における合材の充填密度が 3 g/cm^3 以上であり、かつ、電解液の含浸率が6～20%であるリチウム二次電池用正極。

（2）上記（1）記載の正極を有するリチウム二次電池。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のリチウム二次電池用正極（以下、単に正極とも称する）は、集電体上の、活物質、導電材および結着剤を含む合材の層の充填密度が 3 g/cm^3 以上であり、かつ、電解液の含浸率が6～20%であることが特徴である。すなわち、本発明のリチウム二次電池用正極は、従来困難であった、活物質を含む合材の層（以下、「合材層」または「活物質層」ともいう）における合材の高充填密度化と電解液の高含浸率化を両立したもので、上記特定の充填密度および電解液の含浸率を有する合材の層を集電体上に有することにより、リチウム二次電池のハイレート放電時における放電容量の低下（特に低温での放電容量および放電電圧の低下）を抑制することができる。

【0007】上記合材の層の充填密度（ g/cm^3 ）は、集電体上の単位面積当りの合材の存在量（ g/cm^2 ）を求め、これを合材の層の平均厚み（ cm ）で割ることによって求められる。また、電解液の含浸率（%）とは、集電体上の単位面積当たり合材の存在量（ g/cm^2 ）を W_a とし、正極に飽和状態となるまで電解液を含浸させたときの含浸前からの正味の重量増加分を W_b としたときに、下記式で計算して得られる値である。

$$\text{含浸率}(\%) = 100 \times (W_b / W_a)$$

【0008】本発明の正極に用いる活物質としては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{Me}_x\text{O}_2$ で示される Li-Co 系複合酸化物が挙げられる。後者の $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{Me}_x\text{O}_2$ において、式中 A は0.05～1.5（好ましくは0.1～1.1）、 X は0.01～0.5（好ましくは0.02～0.2）、 Me は Zr 、 V 、 Cr 、 Mo 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 B 、 Al 、 Ge 、 Pb 、 Sn および Sb から選ばれる1種または2種以上の元素である。なお、 Me が2種以上の元素である場合、 X は2種以上の元素の合計量である。

【0009】これら中でも、 LiCoO_2 （コバルト酸リチウム）が好ましく、また、 LiCoO_2 （コバルト酸リチウム）の中でも、その結晶の（003）面方向における結晶サイズが800オングストローム以上で、且つ1つのコバルト原子に対する他のコバルト原子の配位数が5.7以上であるものがより好ましい。かかる結晶の（003）面方向における結晶サイズが800オングストローム以上で、且つ1つのコバルト原子に対する他のコバルト原子の配位数が5.7以上の LiCoO_2 （コバルト酸リチウム）は、ハイレート放電時におけるリチウムイオンの挿入・脱離が比較的スムーズであり、合材層内に高含浸率に電解液を含浸させたこと（活物質の周囲に十分に電解液を存在させたこと）による効果が十分に引き出され、より好ましい結果が得られる。

【0010】コバルト酸リチウムの理想的な構造は、酸

素原子(O)が六方最密構造を形成し、C軸に垂直な酸素原子の層間にコバルト原子(Co)の層およびリチウム原子(Li)の層が交互に挿入された構造である(図1参照)。このような結晶の発達(結晶性)を表わす指標として、結晶子サイズがよく用いられる。本発明で使用する上記LiCoO₂(コバルト酸リチウム)における結晶子サイズとは、かかる結晶の発達(結晶性)を表わす指標としての結晶子サイズであり、図2に示すように、活物質粒子内における単結晶の大きさのことである。

【0011】本発明において、(003)面方向における結晶子サイズが800オングストローム以上で、且つ1つのコバルト原子に対する他のコバルト原子の配位数が5.7以上のLiCoO₂(コバルト酸リチウム)は、結晶の(003)面方向における結晶子サイズが850オングストローム以上であるのがより好ましく、また、その上限は特に制限されないが、好ましくは1000オングストローム以下、さらに好ましくは1000オングストローム以下である。(003)面方向における結晶子サイズが1000オングストロームを超える場合、活物質中でのイオンの移動距離が長くなるので、リチウムイオンの動きが制限されやすくなり、好ましくない。また、1つのコバルト原子に対する他のコバルト原子の配位数は5.8以上が好ましく、より好ましくは5.9以上であり、また、その上限は6である。1つのコバルト原子に対する他のコバルト原子の配位数が6を超える場合、理論上、結晶構造が崩れることを意味し、容量の低下となり、好ましくない。

【0012】LiCoO₂(コバルト酸リチウム)の結晶の(003)面方向における結晶子サイズは、例えば

【0013】まず、X線標準用高純度シリコンをメノウ乳鉢で350メッシュふるい以下に粉碎し、試料板に均一に充填し、X線回折装置(理学電機社製、RINT2000、X線源:CuKα)によってシリコンの(111)、(220)、(311)および(400)ピークを測定する。このとき、X線源の管電圧および管電流は一定とし、各ピークの強度が同じになるよう計数時間を調整する。得られた各ピークの回折線の広がりを積分幅で表すものとし、それをコバルト酸リチウムの(003)ピークの得られる回折角に外挿することにより、装置に起因する回折線の広がりを決定する。

【0014】次に、コバルト酸リチウムの結晶の(003)ピークを上記の標準物質と同じ装置かつ同じ条件で測定し、結晶子サイズと装置の両方に起因する回折線の広がりを上記と同様にして求める。さらに、測定されたピークの広がりがコーシー(Cauchy)関数で近似できると仮定して、結晶子サイズのみに起因する回折線の広がりを求め、下記のシェラー(Scherrer)の式に基づいて結晶子サイズを算出する。

【0015】

【数1】

$$D = K \cdot \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

【0016】(D:結晶子サイズ、K:シェラー定数(=1.05)、λ:X線の波長、β:ピークの積分幅より算出した回折線の広がり、θ:回折角度)

【0017】また、コバルト酸リチウム結晶における1つのコバルト原子に対する他のコバルト原子の配位数は、広域X線吸収微細構造解析法(EXAFS)によるものであり、CoK吸収端の解析にて行なう。具体的には、文部省高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設の2.5GeV-PFリングBL12ビームラインなどによって得た放射光をモノクロメーターによって分光し、得られた硬X線を試料に照射し、透過したエネルギー7200~8700eVのX線吸収スペクトルをイオンチェンバーにより検出し、フーリエ変換によって得られる動経構造関数のCo-Co(原子間距離=2.81オングストローム)に起因するピークから配位数を算出する。

【0018】当該(003)面方向における結晶子サイズが800オングストローム以上で、且つ1つのコバルト原子に対する他のコバルト原子の配位数が5.7以上のLiCoO₂(コバルト酸リチウム)は、以下の工程を経ることによって製造することができる。例えば炭酸リチウムと酸化コバルトとをリチウム/コバルトの原子比で0.99~1.10の配合割合になるように混合し、600~1100℃、好ましくは700~1000℃にて、少なくとも2時間、好ましくは5~15時間焼成する。塊状の焼成物を粉碎した粒状物を400~750℃、好ましくは450~700℃程度の高温度下で0.5~50時間、特に1~20時間程度熱処理することによって製造することができる。この熱処理は、大気中、大気と炭酸ガスとの混合ガス中、あるいは窒素、アルゴンなどの不活性ガス中で行なうことができる。この加熱処理に先立って、粉碎した粒状物をふるいにかけて、分級を行なうことが好ましい。

【0019】本発明で使用するLi-Co系複合酸化物の粒径は、特に限定はされないが、異常な電池反応の防止の観点から、平均粒径が1μmより大きいものが好ましく、5μm以上がより好ましい。また、活物質層の低抵抗化の観点から、平均粒径が25μm以下が好ましく、23μm以下がより好ましい。

【0020】また、比表面積は0.1~0.3m²/gであるのが好ましく、0.15~0.25m²/gであるのがより好ましい。比表面積がかかる好ましい範囲にあれば、電池の放電特性(特にハイレート放電特性)がより向上し、また、電池の安全性が向上する(活物質か

らの酸素脱離が起こりにくい)。

【0021】上記Li-C系複合酸化物の平均粒径は以下の方法で測定される。最初に、測定対象となる粒状物を、水やエタノールなどの有機液体に投入し、35kHz～40kHz程度の超音波を付与して約2分間分散処理を行う。なお、測定対象となる粒状物の量は、分散処理後の分散液のレーザ透過率(入射光量に対する出力光量の比)が70%～95%となる量とする。次に、この分散液をマイクロトラック粒度分析計にかけ、レーザ光の散乱により個々の粒子の粒径(D_1 、 D_2 、 D_3 、 \dots)、および各粒径毎の存在個数(N_1 、 N_2 、 N_3 、 \dots)を計測する。なお、マイクロトラック粒度分析計では、観測された散乱強度分布に最も近い理論強度になる球形粒子群の粒径分布を算出している。即ち、粒子は、レーザー光の照射によって得られる投影像と同面積の断面円を持つ球体と想定され、この断面円の直径(球相当径)が粒径として計測される。平均粒径(μm)は、上記で得られた個々の粒子の粒径(D)と各粒径毎の存在個数(N)とから、下記の式(1)にて算出される。

平均粒径(μm) = $(\sum ND^3 / \sum N)^{1/3}$ (式1)

【0022】上記Li-C系複合酸化物の比表面積の測定は、「粉体の材料化学」〔荒井康夫著、初版第9刷、培風館(東京)発行、1995年〕の第178頁～第184頁に記載された吸着法のうち、窒素を吸着体とする気相吸着法(一点法)により行うことができる。このような窒素を吸着体とする気相吸着法を応用した該比表面積の測定は、たとえば比表面積計モノソープ(クアンタクロム社製)などを用いて行うことができる。

【0023】導電材としては、人造あるいは天然の黒鉛類；アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、イクストラコンダクティブファーネスブラック等のカーボンブラック；等の粒状の炭素材(「粒状」とは、鱗片状、球状、擬似球状、塊状、ウィスカー状などが含まれ、特に限定されない。)が使用される。該粒状の炭素材は、粒径(一次粒子径)が1 μm 以下の粒子を全体の少なくとも1重量%以上、好ましくは1～40重量%含むものである。

【0024】上記粒状の炭素材の粒径は、粒子を球体と想定したときの断面円の直径(球相当径)であり、粒径(1次粒子径)が1 μm より大きいものは、上述のLi-C系複合酸化物の場合と同様にマイクロトラック粒度分析計を用いて測定できる。また、粒径(1次粒子径)が1 μm 以下のものは、電子顕微鏡を用いて測定できる。具体的には、最初に視野に粒子が20個以上入るように倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影し、写真に写った各粒子の像の面積を算出し、さらにこの算出された面積から同面積を持つ円の直径を算出する。なお、平均粒径は測定個数の個数平均である。

【0025】結着剤としては、従来からリチウム二次電

池の正極の活物質層に使用されている結着剤、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)等が使用される。

【0026】本発明の正極における集電体上の合材の付着量(存在量)は活物質の量(集電体の片面当りの活物質の存在量)で示すとして、通常、1～100mg/cm²程度である。また、合材中の導電材の量は、活物質との重量比(活物質：導電材)で示すとして、一般に100：0.1～100：2.0である。また、結着剤の量は、活物質と導電材の合計量に対して一般に0.1～20重量%である。

【0027】集電体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンといった導電性金属で形成された箔や穴あき箔、エキスパンドメタルなどが挙げられる。なお、集電体が箔や穴あき箔の場合は、その厚みは通常10～100 μm 程度であり、好ましくは15～50 μm 程度である。集電体がエキスパンドメタルの場合は、その厚みは通常25～300 μm 程度、好ましくは30～150 μm 程度である。

【0028】本発明の正極は、集電体上の合材の層(活物質層)における合材の充填密度が3g/cm³以上で、かつ、電解液の含浸率が6～20%であるが、合材の充填密度は3～4g/cm³の範囲が好ましく、電解液の含浸率は10～15%の範囲が好ましい。電解液の含浸率が6%未満では、そのような正極を使用した電池はハイレート放電時の放電容量および放電容量維持率が低下し、特に低温動作時には放電不能となる場合もある。一方、電解液の含浸率の上限が20%であるのは、合材の充填密度を3g/cm³以上にした場合に、電解液の含浸率が20%を超えるような正極は、合材の層(活物質層)と集電体との密着性不良(界面剥離)が起こり、その部分に電解液が吸収された結果として得られることもあるが、このような合材層と集電体との密着性不良(界面剥離)が生じた正極では、電池の放電特性は著しく低下してしまう。すなわち、電池の放電特性の向上に寄与する有効な電解液のみで、電解液の含浸率が20%より大きい正極を達成することは実質的に困難である。また、合材の層(活物質層)の充填密度が4g/cm³を超える場合、合材の層(活物質層)への電解液の含浸性が著しく低下し、電解液が十分に含浸した正極(含浸率が6%以上の正極)を得ることはできない。

【0029】本発明の正極は以下のようにして製造される。工程的には常法通りであり、活物質、導電材および結着剤を含むスラリーの調製工程、スラリーの集電体上への塗工工程、スラリー(塗膜)の乾燥工程、および、圧延工程を含むが、スラリーの調製において、粒径(1次粒子径)が1 μm 以下の導電材を均一(1次粒子状)に分散させず、当該粒径(1次粒子径)が1 μm 以下の

導電材が適度に凝集した状態のスラリーを得るようにする。例えば、上記活物質、導電材および結着剤は適当な溶媒（例えば、N-メチルピロリドン等）とともに混練してスラリーに調製するが、この際に、混練時間を比較的短くする、および／または、混練機の回転数を比較的少なくして、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の導電材の凝集体（2次粒子）を適度に残したままスラリーの調製を完了させる。具体的には、例えば、プラネタリディスバ混練装置（浅田鉄工所製）で混練する場合、プラネタリの回転数は $10\sim 70\text{rpm}$ 程度、ディスバの回転数を $100\sim 5000\text{rpm}$ 程度とし、希釈攪拌時間を10分間～1時間程度、混練時間（本分散時間）を10分～1時間程度とする。すなわち、粒径（1次粒子径）が $1\mu\text{m}$ 以下の導電材は、混練の初期段階（溶媒に投入した直後）は凝集体を形成するが、混練時間の経過とともに1次粒子状に解砕されていくため、凝集体の殆どが解砕されてしまうような過度の混練を行わずに、凝集体が適度に残る状態で混練を終了させる。なお、混練後のスラリーは放置しておく、と、次第に分散した導電材が再凝集するため、凝集体の存在量が過度にならないうちに、集電体に塗工して、塗膜の乾燥および圧延を行う必要がある。なお、本発明者等の研究の結果、本発明で使用する粒径（1次粒子径）が $1\mu\text{m}$ 以下の導電材が適度に凝集した状態のスラリーはその粘度が概ね $1000\sim 8000\text{mPa}\cdot\text{s}$ を示すことを突き止めている。かかるスラリーの粘度はB型粘度計で 6rpm の回転速度で 25°C で測定した値である。

【0030】上記のように、粒径（1次粒子径）が $1\mu\text{m}$ 以下の導電材が適度に凝集したスラリーを調製することで、充填密度を高くしても、電解液の浸透性のよい合材の層（活物質層）が得られる理由は明らかではないが、スラリー中の粒径（1次粒子径）が $1\mu\text{m}$ 以下の導電材の凝集体は、スラリーの塗工、乾燥工程で、結着剤と結合して比表面積が比較的大きい複合粒子を形成し、この複合粒子の存在によって、塗工、乾燥後の塗膜を圧延して充填密度を高めても、塗膜（合材の層）は電解液が浸透し得る空隙が十分に存在し、電解液を多く含浸できるものと考えられる。なお、スラリー中の粒径（1次粒子径）が $1\mu\text{m}$ 以下の導電材の殆どを1次粒子状に均一に分散させた場合には、合材の層の充填密度を $3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上にすると、電解液の含浸率は6%未満になってしまう。これは、1次粒子状に分散した粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の導電材はスラリーの塗工、乾燥工程で、結着剤とともに活物質の表面を覆う膜状物となるため、乾燥後の塗膜を圧延して合材の層の充填密度を高めると、合材の層中の電解液が浸透し得る空隙が極めて少なくなるためと考えられる。

【0031】本発明の正極を使用してリチウム二次電池を構成する場合、負極、電解液、セパレータ等の負極以外の電池の構成要素は特に限定されず、公知のものを常

法に従って使用することができる。

【0032】負極は集電体上に、活物質および結着剤を含む合材の層（以下、負極活物質層ともいう）が形成されて構成されるが、活物質としては、各種黒鉛材、カーボンブラック、非晶質炭素材（ハードカーボン、ソフトカーボン）、活性炭等の公知のリチウム二次電池の負極用の活物質として使用されている粒状の炭素材を使用できる。これらのうちでも、電池の放電特性をより向上させる観点からは、黒鉛化炭素が好ましい。該粒状の炭素材の粒形状は特に限定されず、鱗片状、球状、擬似球状、塊状、ウィスカー状等のいずれでもよい。

【0033】また、黒鉛化炭素においては、粒状物以外に繊維状のものをを用いることができ、この場合、直線状のものでも、カールしたものでもよい。かかる繊維状の黒鉛化炭素の大きさは、特に限定されないが、平均繊維長が $1\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\sim 50\mu\text{m}$ が特に好ましい。また、平均繊維径が $0.5\sim 15\mu\text{m}$ が好ましく、 $1\sim 15\mu\text{m}$ が特に好ましく、 $5\sim 10\mu\text{m}$ がとりわけ好ましい。また、この時のアスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）は $1\sim 5$ であるのが好ましく、 $3\sim 5$ が特に好ましい。

【0034】かかる繊維状の黒鉛化炭素の大きさ（繊維径、繊維長）は、電子顕微鏡を用いて測定できる。すなわち、視野に繊維が20本以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影し、写真に写った各繊維の繊維径および繊維長をノギス等で測定することで行うことができる。なお、繊維長の測定は、繊維が直線状の場合であれば、一端と他端との最短距離を測定することにより行えば良い。但し、繊維がカール等している場合であれば、繊維上の最も互いに離れる任意の二点を取り、この二点間の距離を測定し、これを繊維長とすれば良い。なお、平均繊維径、平均繊維長さは測定個数の個数平均値である。

【0035】なお、黒鉛化炭素を用いる場合は、結晶格子の面間距離（ d_{002} ）が 0.3380nm 以下（特に好ましくは $0.3350\text{nm}\sim 0.3370\text{nm}$ ）のものが好適である。かかる黒鉛化炭素の結晶格子の面間距離（ d_{002} ）は以下に記載の日本学術振興会法により測定することができる。

【0036】最初に、X線標準用高純度シリコンをメノウ乳鉢で325メッシュ標準篩以下に粉砕して標準物質を作製し、この標準物質と被測定試料の黒鉛化炭素とをメノウ乳鉢で混合（混合比率：黒鉛化炭素100重量部あたり標準物質10重量部）してX線用試料を作製する。このX線用試料は、X線回折装置（理学電機社製RINT2000、X線源： $\text{CuK}\alpha$ 線）の試料板に均一に充填する。次に、X線管球への印加電圧を 40kV 、印加電流を 50mA に設定し、更に走査範囲を $2\theta = 23.5^\circ\sim 29.5^\circ$ 、スキンスピードを $0.25^\circ/\text{min}$ として、炭素の002ピークおよび標準物質の

111ピークを測定する。続いて、得られたピーク位置およびその半値幅から、上記のX線回折装置に付属の黒鉛化度計算用ソフトを用いて、結晶格子の面間距離(d_{002})を算出する。

【0037】結着剤には、従来からリチウム二次電池の負極の活物質層に使用されている結着剤、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のフッ素樹脂、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の高分子材料が使用される。

【0038】負極における合材の量は合材中の活物質の量(集電体の片面当りの活物質の存在量)で示すとして、通常、 $1\sim 50\text{ mg/cm}^2$ 程度、好ましくは $5\sim 20\text{ mg/cm}^2$ 程度であり、合材中の活物質と結着剤の割合は重量比(活物質:結着剤)で一般に $80:20\sim 98:2$ である。

【0039】電解液に用いるLi塩類としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、および $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、N等が挙げられ、これらは、いずれか一種または二種以上を併用してもよい。また、有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられ、これらはいずれか一種または二種以上を混合して使用される。そのうちでも、本発明が目的とする充放電サイクル特性およびハイレート放電特性の向上の点から、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶媒(EC:DEC(体積比)が $40:60\sim 60:40$)を用いるのが好ましい。また、電解液中におけるLi塩の濃度は、一般的に 0.1 mol/l 程度であり、充放電サイクル特性の点からは 0.5 mol/l 程度が好ましく、特に好ましくは 0.8 mol/l 程度である。

【0040】セパレータには、ポリオレフィンセパレータ等の従来からリチウム二次電池で使用されている公知のセパレータが使用される。ここで、セパレータは多孔質のものでも、実質的に孔形成を行っていない、中実のセパレータでもよい。また、ポリオレフィンセパレータはポリエチレン層単体やポリプロピレン層単体のものでもよいが、ポリエチレン層とポリプロピレン層とを積層したタイプが好ましく、特に安全性の点からPP/PE/PPの3層タイプが好ましい。

【0041】電池の形態は特に限定されない。従来から

リチウム二次電池で使用されている公知のものを使用でき、例えば、Fe、Fe(Niメッキ)、SUS、アルミ、アルミ合金等の金属からなる円筒缶、角筒缶、ボタン状缶等や、ラミネートフィルム等のシート状の外装材が使用される。ラミネートフィルムとしては、銅、アルミニウム等の金属箔の少なくとも片面にポリエステル、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂ラミネート層が形成されたものが好ましい。

【0042】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、以下の実施例および比較例におけるスラリーの粘度はB型粘度計(東京計器社製、DVM-B)で、 6 rpm の回転速度で、 25°C で測定した。

【0043】実施例1

〔正極〕活物質: LiCoO_2 (結晶子サイズ: 864 (オングストローム)、 $\text{Co}-\text{Co}$ の配位数: $5, 9$ 、平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.12\text{ m}^2/\text{g}$) 91 重量部と、導電材:球状黒鉛(平均粒径 $6\text{ }\mu\text{m}$) 5 重量部とオイルファーネスブラック(平均粒径 40 nm) 1 重量部との混合物(粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有量は 20 重量%)と、結着剤:ポリフッ化ビニリデン 3 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 50 重量部とを、ブラネタリディスバ混練装置(浅田鉄工所製)により、ブラネタリ 30 rpm 、ディスバ 500 rpm の回転数で、混練時間を本分散時間 20 分+希釈攪拌時間 30 分にして混練して、スラリーとした。次に、上記スラリーを 15 時間放置後、集電体となるアルミニウム箔(厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$)の両面に塗布し、 150°C で乾燥させ、プレス圧 1 ton/cm^2 で圧延処理して活物質層を形成して正極を完成させた。上記スラリーの塗工直前の粘度は $7000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。このようにして作製した正極における活物質層の充填密度(合材の充填密度)は 3.3 g/cm^3 であった。そして、この正極に電解液(エチレンカーボネート 50 体積%+ジエチルカーボネート 50 体積%の混合溶媒に LiPF_6 を 1 mol/l リットル溶解させたもの)を飽和状態となるまで含浸させ、電解液の含浸率を測定したところ 14% であった。

【0044】〔負極〕活物質として黒鉛化炭素繊維(平均繊維径 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比 3 、 $d_{002}=0.3360\text{ nm}$) 92 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 8 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 80 重量部とを混合してスラリー化し、このスラリーを集電体となる銅箔(厚み $14\text{ }\mu\text{m}$)の両面に塗工、乾燥し、さらに圧延処理を行い、負極を完成させた。

【0045】〔リチウム二次電池の組立〕上記で作製した正極と負極とを、多孔質のポリエチレン-ポリプロピレン複合セパレータを介して捲回し、これを円筒型の電池缶(外径 18 mm 、内径 17.5 mm 、高さ 65 mm)に収容した。さらに、前述の電解液を正極と負極と

の間に含浸させて、リチウム二次電池（設計容量：1800mAh）を得た。

【0046】〔評価〕上記で得られたリチウム二次電池について室温で充電を行なった。1.8A定電流で4.2Vまで充電を行なった後、続いて4.2V定電圧で充電を行い、全充電時間が3時間になったところで充電終了とした。その後、リチウム二次電池を室温（20℃）環境下で、0.2C（360mAh）/2.5Vカットオフで放電を行なった。また、同様の充電を行った後、2C（3.6Ah）/2.5Vカットオフで放電を行な

った。また、同様の充電を行った後、-20℃環境下で1C（1.8Ah）/2.5Vカットオフで放電を行

った。

【0047】それぞれの放電試験において放電電流値と放電時間とを測定し、放電容量（mAh）を算出した。また、その放電容量の、0.2C放電容量（20℃）を100%としたときのこれに対する割合（容量維持率）を算出した。また、-20℃環境下での試験においては、放電電力容量（Wh）/放電電流容量（Ah）で得られる値によって放電電圧（V）を求めた。

【0048】実施例2

実施例1で調製したスラリーを調製後直ちに集電体（アルミニウム箔）の両面上に塗工した以外は、実施例1に準拠して、活物質層の充填密度（合材の充填密度）が3.3g/cm²の正極を作製した。上記スラリーの調製直後（塗工直前）の粘度は14000mPa・sであった。このようにして作製した正極に実施例1と同様に電解液（エチレンカーボネート50体積%+ジエチレンカーボネート50体積%の混合溶媒にLiPF₆を1mol/リットル溶解させたもの）を飽和状態となるまで含浸させ、電解液の含浸率を測定したところ13%であった。次に、上記作製した正極を使用し、負極、セパレータ、電池缶、電解液は実施例1と同じものを使用して、リチウム二次電池（設計容量：1800mAh）を作製し、実施例1と同じ評価試験に供した。

【0049】実施例3

混練時間を本分散時間1時間+希釈攪拌時間30分に変更した以外は実施例1と同様にスラリーを調製し、このスラリーを15時間放置した後、集電体（アルミニウム箔）の両面上に塗工し、実施例1に準拠して活物質層の充填密度（合材の充填密度）が3.3g/cm²の正極を作製した。上記スラリーの塗工直前の粘度は25000mPa・sであった。このようにして作製した正極に実施例1と同様に電解液（エチレンカーボネート50体積%+ジエチレンカーボネート50体積%の混合溶媒にLiPF₆を1mol/リットル溶解させたもの）を飽和状態となるまで含浸させ、電解液の含浸率を測定したところ12%であった。次に、上記作製した正極を使用し、負極、セパレータ、電池缶、電解液は実施例1と同じものを使用して、リチウム二次電池（設計容量：

1800mAh）を作製し、実施例1と同じ評価試験に供した。

【0050】実施例4

実施例3におけるLiCoO₂の代わりに、LiCoO₂（結晶子サイズ：>1000（オングストローム）、Co-Coの配位数：5.8、平均粒径20μm、比表面積0.12m²/g）を使用し、他は実施例1と同様にして調製したスラリーを調製後直ちに集電体（アルミニウム箔）の両面上に塗工し、他は実施例1に準拠して、活物質層の充填密度（合材の充填密度）が3.3g/cm²の正極を作製した。上記スラリーの調製直後（塗工直前）の粘度は60000mPa・sであった。このようにして作製した正極に実施例1と同様に電解液（エチレンカーボネート50体積%+ジエチレンカーボネート50体積%の混合溶媒にLiPF₆を1mol/リットル溶解させたもの）を飽和状態となるまで含浸させ、電解液の含浸率を測定したところ11%であった。次に、上記作製した正極を使用し、負極、セパレータ、電池缶、電解液は実施例1と同じものを使用して、リチウム二次電池（設計容量：1800mAh）を作製し、実施例1と同じ評価試験に供した。

【0051】実施例5

混練時、本分散を行わず、希釈攪拌のみ30分行った以外は実施例4と同様にスラリーを調製した。このスラリーを調製後直ちに集電体（アルミニウム箔）の両面上に塗工し、実施例1に準拠して、活物質層の充填密度（合材の充填密度）が3.3g/cm²の正極を作製した。上記スラリーの調製直後（塗工直前）の粘度は3000mPa・sであった。このようにして作製した正極に実施例1と同様に電解液（エチレンカーボネート50体積%+ジエチレンカーボネート50体積%の混合溶媒にLiPF₆を1mol/リットル溶解させたもの）を飽和状態となるまで含浸させ、電解液の含浸率を測定したところ15%であった。次に、上記作製した正極を使用し、負極、セパレータ、電池缶、電解液は実施例1と同じものを使用して、リチウム二次電池（設計容量：1800mAh）を作製し、実施例1と同じ評価試験に供した。

【0052】実施例6

活物質：LiCoO₂（結晶子サイズ：955（オングストローム）、Co-Coの配位数：5.8、平均粒径20μm、比表面積0.12m²/g）91重量部と、導電材：鱗片状黒鉛（平均粒径4μm）6重量部（粒径が1μm以下の粒子の含有量は3重量%）と、結着剤：ポリフッ化ビニリデン3重量部と、N-メチル-2-ピロリドン50重量部とを、ブラネタリディスバ混練装置（浅田鉄工所製）により、ブラネタリ30rpm、ディスバ500rpmの回転数で、混練時間を本分散時間20分+希釈攪拌時間50分にして混練して、スラリーとした。次に、上記スラリーを15時間放置後、集電体と

なるアルミニウム箔（厚さ20 μ m）の両面上に塗布し、150℃で乾燥させ、プレス圧1ton/cm²で圧延処理して活物質層を形成して正極を完成させた。上記スラリーの塗工直前の粘度は9000mPa・sであった。このようにして作製した正極における活物質層の充填密度（合材の充填密度）は3.6g/cm³であった。そして、この正極に電解液（エチレンカーボネート50体積%+ジエチレンカーボネート50体積%の混合溶媒にLiPF₆を1mol/リットル溶解させたもの）を飽和状態となるまで含浸させ、電解液の含浸率を測定したところ7.2%であった。次に、上記作製した正極を使用し、負極、セパレータ、電池缶、電解液は実施例1と同じものを使用して、リチウム二次電池（設計容量：1800mAh）を作製し、実施例1と同じ評価試験に供した。

【0053】実施例7

実施例6に準拠し、若干の条件の変更により、活物質層の充填密度（合材の充填密度）が3.7g/cm³の正極を作製した。上記スラリーの塗工直前の粘度は9000mPa・sであった。このようにして作製した正極に実施例1と同様に電解液（エチレンカーボネート50体積%+ジエチレンカーボネート50体積%の混合溶媒にLiPF₆を1mol/リットル溶解させたもの）を飽和状態となるまで含浸させ、電解液の含浸率を測定したところ6.3%であった。次に、上記作製した正極を使

*用し、負極、セパレータ、電池缶、電解液は実施例1と同じものを使用して、リチウム二次電池（設計容量：1800mAh）を作製し、実施例1と同じ評価試験に供した。

【0054】比較例1

混練時間を本分散時間1時間+希釈攪拌時間40分に変更した以外は実施例6と同様にしてスラリーを調製した。このスラリーを調製後直ちに集電体（アルミニウム箔）の両面上に塗工し、実施例6に準拠して活物質層の充填密度（合材の充填密度）が3.7g/cm³の正極を作製した。上記スラリーの塗工直前の粘度は12000mPa・sであった。このようにして作製した正極に実施例1と同様に電解液（エチレンカーボネート50体積%+ジエチレンカーボネート50体積%の混合溶媒にLiPF₆を1mol/リットル溶解させたもの）を飽和状態となるまで含浸させ、電解液の含浸率を測定したところ5.5%であった。次に、上記作製した正極を使用し、負極、セパレータ、電池缶、電解液は実施例1と同じものを使用して、リチウム二次電池（設計容量：1800mAh）を作製し、実施例1と同じ評価試験に供した。

【0055】上記実施例1～7、比較例1の評価結果が下記表1である。

【0056】

【表1】

| | 電解液 含浸率 (%) | 合材の 充填密度 (g/cm ³) | スラリー の粘度 (mPa・s) | 0.2C放電 (室温) (mAh) | 2C放電(室温) | | 1C放電(-20℃) | | |
|------|-------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------|---------------|--------------|----------------------|--------------|-------------|
| | | | | | 放電容量 (mAh) | 容量維持率 (%) | 放電容量 (mAh) | 容量維持率 (%) | 放電電圧 (V) |
| 実施例1 | 14 | 3.3 | 7000 | 1800 | 1782 | 99 | 1620 | 90 | 3.3 |
| 実施例2 | 13 | 3.3 | 14000 | 1800 | 1782 | 99 | 1602 | 89 | 3.2 |
| 実施例3 | 12 | 3.3 | 25000 | 1800 | 1784 | 98 | 1584 | 88 | 3.1 |
| 実施例4 | 11 | 3.3 | 60000 | 1800 | 1748 | 97 | 1512 | 84 | 3.0 |
| 実施例5 | 15 | 3.3 | 3000 | 1800 | 1782 | 99 | 1620 | 90 | 3.3 |
| 実施例6 | 7.2 | 3.8 | 9000 | 1800 | 1674 | 93 | 1458 | 81 | 3.0 |
| 実施例7 | 6.3 | 3.7 | 9000 | 1800 | 1656 | 92 | 1350 | 75 | 3.0 |
| 比較例1 | 5.5 | 3.7 | 120000 | 1800 | 1170 | 65 | 放電不能(放電直後に2.5Vに達する。) | | |

【0057】表より、本発明の正極を使用したリチウム二次電池（実施例）では、ハイレート放電時の放電容量の低下が抑制され、容量維持率も高維持率を示すことが分かる。また、特に低温でのハイレート放電においては、放電電圧の低下も抑制されることが分かる。

【0058】

【発明の効果】以上の説明により明らかなように、本発明によれば、従来達成できなかった、高充填密度でありながら、電解液の含浸率の高い合材層（活物質を含む合材の層：活物質層）を有する正極を得ることができる。従って、かかる正極を使用することで、合材層内の活物質の周囲に電解液が十分に存在し、ハイレート放電時

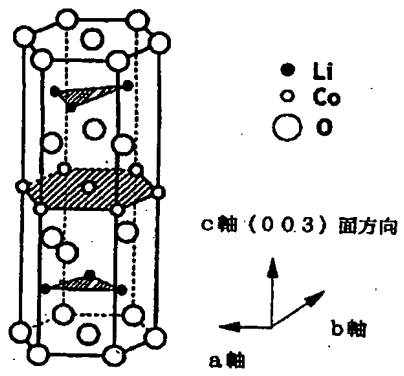
（特に低温でのハイレート放電）にも活物質におけるリチウムイオンの挿入・脱離がスムーズに行われ、電池の高容量化と同時に、ハイレート放電（特に、低温でのハイレート放電）時の放電容量の増大化および容量維持率の高維持率化を達成できる。よって、大型化することなく、高容量、かつ、ハイレート放電特性の良好な電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】LiCoO₂（コバルト酸リチウム）の理想的な結晶構造を示す図であり、結晶格子をC軸方向に半分にした図である。

【図2】結晶子サイズを説明する図である。

【図1】



【図2】

